



REGISTRO DE LA
PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: ES 2 013 211

⑫ Número de solicitud: 8902438

⑤① Int. Cl.⁴: C01B 25/225

⑫

PATENTE DE INVENCION

A6

⑫② Fecha de presentación: 11.07.89

⑫⑤ Fecha de anuncio de la concesión: 16.04.90

⑫⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.04.90

⑦③ Titular/es: Ercros S.A.
Paseo de Gracia 56
08007 Barcelona, ES

⑦② Inventor/es: Díaz Nogueira, Eduardo y
Sobrino Portela, Luis

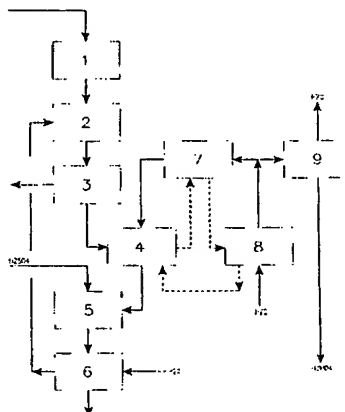
⑦④ Agente: Velasco Cortijo, Gonzalo

⑤④ Título: Procedimiento de obtención de ácido fosfórico a partir de roca fosfórica por vía húmeda.

⑤⑦ Resumen

Este procedimiento de obtención de ácido fosfórico a partir de roca fosfórica por vía húmeda, utiliza como agente de ataque intermedio de la roca fosfórica el ácido clorhídrico o mezcla de ácido clorhídrico y ácido fosfórico. Realizándose la reacción preferiblemente a temperatura ambiente y presión atmosférica.

El ácido fosfórico obtenido se extrae con un disolvente orgánico selectivo del cual se separa por reextracción con agua en contracorriente a temperatura moderada. La fase acuosa de la extracción con disolvente que contiene fundamentalmente cloruro calcico, ácido fosfórico no extraído y parte del disolvente empleado se trata con ácido sulfurico, precipitando el sulfato calcico, que se separa por filtración, y regenerando el ácido clorhídrico que conjuntamente con el fosfórico no extraído, se recicla a la etapa de reacción. Con ello se consigue recuperar el P_2O_5 disuelto, parte del disolvente de extracción, eliminar efluentes líquidos y poder emplear roca fosfórica de cualquier procedencia y riqueza, no siendo necesaria una granulometría fina, por lo que no se precisa una molienda convencional.



DESCRIPCION

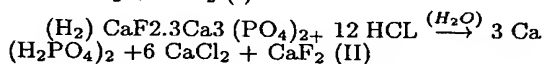
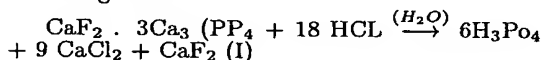
La presente invención objeto de ésta patente se relaciona con la producción del ácido fosfórico a partir de roca fosfórica y ácido sulfúrico, utilizando como agente de ataque intermedio de la roca fosfórica el ácido clorhídrico o mezclas de ácido clorhídrico y fósforo contenido en la roca fosfórica y se obtiene como subproducto sulfato cálcico dihidratado.

El ataque de la roca fosfórica con un ácido mineral fuerte, transforma el fosfato mineral, fluorapatito, en forma soluble.

Normalmente los procesos de obtención de H_3PO_4 por vía húmeda, utilizan H_2SO_4 para atacar la roca, produciéndose H_3PO_4 soluble y $CaSO_4$ (Hemihidrato o dihidrato) insoluble que posteriormente se separa por filtración. Este proceso exige una molienda exhaustiva, con el fin de evitar la precipitación del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ en la superficie de las partículas sin atacar lo que dificulta su completo ataque.

La utilización del ácido clorhídrico, en lugar de H_2SO_4 , obvia estos inconvenientes, pues el cloruro cálcico formado es soluble en agua y es posible por tanto, atacar minerales sin una limitación granulométrica de partida, lo cual es especialmente ventajoso cuando se trata de atacar minerales de alto índice de dureza.

La solubilización del P_2O_5 con ácido clorhídrico se lleva a cabo mediante una de las reacciones siguientes:



solubizando en ambos casos el P_2O_5 en forma de ácido fosfórico (reacción I), o en forma de fosfato monocalcico (reacción II) siendo una u otra función de la cantidad de ácido clorhídrico añadida por unidad de P_2O_5 .

La concentración y la cantidad del ácido clorhídrico empleado, depende fundamentalmente de la concentración deseada en el licor obteniendo después del ataque, y del contenido de P_2O_5 en la roca fosfórica utilizada como materia prima.

El contenido normal de P_2O_5 en los yacimientos de roca fosfórica típica oscila entre un 30 y un 40%, consumiéndose de 2.3 a 1.7 Tm. de ácido clorhídrico (100%) por Tm. de P_2O_5 en la roca, para transformar todo el P_2O_5 en ácido fosfórico y cloruro cálcico.

Existen otros yacimientos de roca fosfórica necesaria para su posterior ataque vía húmeda harían inviable económicamente su aprovechamiento.

La mayor ventaja del procedimiento objeto de esta patente, se encuentra en que la reacción se lleva a cabo bien de forma continua, o discontinua a partir de roca fosfórica de cualquier naturaleza, riqueza y tamaño, bastando únicamente una trituración primaria de la misma para ser atacada por el ácido clorhídrico, a temperatura ambiente.

Otra característica propia del procedimiento de la presente invención, es la regeneración del ácido clorhídrico de ataque mediante la adición

del ácido sulfúrico necesario para convertir en sulfato cálcico hidratado el cloruro cálcico formado en la reacción, una vez retirada del medio acuoso el H_3PO_4 en la etapa de extracción con disolventes, con lo cual las materias primas empleadas en el proceso son la roca fosfórica y el ácido sulfúrico.

Esta regeneración evita la formación de efluentes líquidos y además hace innecesaria la recuperación del reactivo orgánico de extracción contenido en la solución de $CaCl_2$ mediante procesos de "Stripping" y absorción con carbón activo, entre otros. Asimismo el P_2O_5 soluble que pudiera quedar remanente en esta disolución se recuperaría al ser reciclado como ácido fosfórico.

En función de las anteriores consideraciones, otra ventaja del procedimiento es la flexibilidad de localización de la planta, pudiéndose ésta ubicar a pie de explotación minera.

De acuerdo con la presente invención, es pues, factible el total aprovechamiento del P_2O_5 contenido en rocas fosfóricas pobres con contenidos del 20 al 30% en P_2O_5 , y generalmente no aprovechables hasta hoy en día.

De este modo, la invención consiste en un procedimiento para obtener ácido fosfórico, que consta de las etapas que se describen a continuación y que se recogen en los diagramas de flujo de las

- 1.- Trituración
- 2.- Ataque
- 3.- Separación sólida-líquido
- 4.- Extracción con disolventes
- 5.- Precipitación yeso
- 6.- Filtración y lavado
- 7.- Lavado disolvente
- 8.- Reextracción
- 9.- Concentración
- 10.- Trituración
- 11.- Ataque
- 12.- Precipitación yeso
- 13.- Filtración y lavado
- 14.- Extracción con disolventes
- 15.- Precipitación yeso
- 16.- Filtración y lavado
- 17.- Lavado disolvente
- 18.- Reextracción
- 19.- Concentración

Como producto del ataque con ácido clorhídrico se obtiene una solución de P_2O_5 (en forma de ácido fosfórico ó fosfato monocalcico) y cloruro cálcico, y unos sólidos residuales que se separan por métodos convencionales con el fin de obtener una solución clarificada.

Si el ataque se realiza según la reacción I, de la disolución resultante se extrae directamente el H_3PO_4 , utilizando técnicas de extracción con disolventes con un disolvente orgánico selectivo.

En caso de que la reacción se lleve a cabo según la reacción II, a la disolución resultante se le añade el H_2PO_4 , necesario para precipitar el calcio del fosfato monocalcico en forma de sulfato cálcico hidratado, el cual se separa de la suspensión obteniéndose una disolución de ácido fosfórico y cloruro cálcico que se trata por extracción con disolventes, como en el caso anterior.

El extracto orgánico obtenido en la etapa de extracción, contiene la mayor parte del ácido fosfórico y una pequeña cantidad del ácido clorhídrico, en tanto que la mayor parte de las impurezas, quedan en el refinado acuoso junto con el cloruro cálcico.

Una etapa de lavado de dicho extracto orgánico devuelve a la etapa de extracción el ácido clorhídrico, quedando la fase orgánica cargada solamente con ácido fosfórico que se reextrae con agua, obteniéndose así ácido fosfórico diluido (extracto acuoso) y una fase orgánica descargada que se recicla a la etapa de extracción, para iniciar un nuevo ciclo.

Posteriormente, el ácido fosfórico obtenido, se somete a una etapa de concentración por métodos convencionales, hasta la concentración deseada.

Por otro lado, el extracto acuoso procedente de la etapa de extracción, constituido fundamentalmente por una disolución de cloruro cálcico y restos de ácido clorhídrico y de ácido fosfórico, se le adiciona una cantidad de ácido sulfúrico (igual o inferior al estequiométrico) en uno o varios reactores, con objeto de precipitar el $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se realiza por métodos convencionales, y preferentemente, en un filtro de banda con lavado en contracorriente con agua, recuperándose así la disolución de ácido clorhídrico, que puede ir acompañada de pequeñas cantidades de cloruro cálcico, P_2O_5 y disolvente orgánico, lo que permite asegurar la mínima presencia de sulfatos en la lejía que se reutiliza en un nuevo ciclo de ataque a la roca fosfórica y recuperar el P_2O_5 disuelto y el disolvente.

Los ejemplos que a continuación se exponen ilustran de alguna forma la presente invención sin ser en modo alguno limitativos.

Ejemplo 1 (Fig. 1)

Una cantidad de 100 kgs. de roca fosfórica con un contenido de 28% en P_2O_5 , y con un tamaño de grano comprendido entre 5 y 10 mm, se introduce en un recipiente de ataque, junto con 350 kg. de una disolución de ácido clorhídrico al 20% en peso, y que además contiene un 1% de CaCl_2 y un 3,85% de P_2O_5 soluble, reciclada de la etapa de filtración del sulfato cálcico, manteniéndose en agitación suave la fase acuosa sobrenadante durante 6 horas a temperatura ambiente, con el que se consigue un 98% de solubilización del P_2O_5 contenido en la roca, en forma de ácido fosfórico. La disolución obtenida tiene una concentración del 13,8% en forma de H_3PO_4 y un 26,5% de CaCl_2 , en peso, y una vez clarificada para eliminar los sólidos en suspensión y los restos de la roca sin atacar, que se lavan en contracorriente con agua para evitar pérdidas de H_3PO_4 y CaCl_2 ,

se introduce en un depósito pulmón del cual se alimenta en continuo a una batería de mezcladores-sedimentadores de extracción del ácido fosfórico, empleando como disolvente orgánico selectivo fosfato de tributilo.

La corriente acuosa aquí obtenida, que posteriormente se tratará, tenía una composición del 29,5% de CaCl_2 y un 3,6% de P_2O_5 . La fase orgánica cargada de H_3PO_4 , lleva una pequeña cantidad de iones Cl^- , por lo que se somete a una etapa de lavado en contracorriente con una solución del extracto final de ácido fosfórico; incorporando la fase acuosa con los correspondientes Cl^- a la etapa de extracción y quedando una fase orgánica cargada de H_3PO_4 y prácticamente exenta de iones cloruro.

Dicha fase orgánica cargada, se somete a una reextracción en contracorriente con agua caliente a 80°C , obteniéndose una solución de ácido fosfórico del 10% en P_2O_5 , apta para su posterior concentración, y una fase orgánica regenerada que se reutiliza en la reextracción.

Por otro lado, la disolución de CaCl_2 procedente de la etapa de extracción se alimenta en continuo a una batería de reactores agitados a las que se añaden 87,5 kg. de H_2SO_4 del 98% en peso por cada 100 kg. de CaCl_2 contenidos en la disolución, obteniéndose una pulpa de densidad en sólidos del 35,3%, que se filtra y lava en contracorriente con agua, con lo cual se purgan 165,6 kg de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en forma de torna húmeda por cada 100 Kg. de roca inicialmente tratada, y se regenta la totalidad del Cl^- en forma de solución de ácido clorhídrico que se reutiliza en un nuevo ataque de roca fosfórica. *Ejemplo 2 (Fig. 2)*

Se parte de 100 kg. de la misma roca fosfórica del ejemplo anterior, y se introduce con la misma granulometría en el recipiente de ataque, junto con 261 kg de una disolución de ácido clorhídrico al 18% en peso, y que además contiene un 1,2% de CaCl_2 y un 3,6% de P_2O_5 soluble, reciclada de la etapa de recuperación de ácido clorhídrico, manteniéndose en las mismas condiciones que se han expuesto en el ejemplo 1.

La disolución obtenida tiene una concentración del 15,3% en P_2O_5 soluble en forma de fosfato monocalcico y un 19,8% de CaCl_2 en peso, y una vez decantada para eliminar la mayor parte de los insolubles, se lleva a un reactor donde se le añaden 32,2 kg. de H_2SO_4 al 98% de peso, para transformar el fosfato monocalcico obtenido en el ataque de los 100 kg. de roca fosfórica inicial en sulfato cálcico dihidrato que precipita y se separa de las aguas madres, (por filtración en contracorriente), cuya composición resultó ser del 15,7% en P_2O_5 y del 20,3% en CaCl_2 .

Esta disolución se procesa a continuación mediante extracción con disolventes, igual que en el ejemplo 1, obteniéndose finalmente un extracto acuoso de ácido fosfórico del 15% en peso de P_2O_5 susceptible de posterior concentración por métodos convencionales, y recuperándose, por otro lado, el Cl^- en forma de ácido clorhídrico por el procedimiento de precipitación del yeso con H_2SO_4 y posterior filtración y lavado en contracorriente, reutilizándose en una nueva etapa de ataque a la roca fosfórica.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de ácido fosfórico a partir de roca fosfórica y ácido sulfúrico utilizando como agente de ataque intermedio el ácido clorhídrico, **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:

Reacción de la roca fosfórica con una solución acuosa reciclada de ácido clorhídrico en la proporción necesaria para solubilizar el P_2O_5 .

Eliminación de los insolubles de la lejía procedente de la etapa anterior, dejando ésta totalmente clarificada.

Extracción con disolventes del ácido fosfórico de la lejía procedente de la etapa anterior, mediante varios contactos en contracorriente con un reactivo orgánico selectivo del ácido fosfórico, obteniéndose un refinado conteniendo el cloruro cálcico junto al resto de impurezas y un extracto orgánico cargado en ácido fosfórico.

Lavado del extracto orgánico procedente de la etapa anterior mediante contacto con una fracción del extracto acuoso de ácido fosfórico producido, con objeto de intercambiar las pequeñas cantidades de ácido clorhídrico contenidos en la fase orgánica por dicho ácido fosfórico, produciéndose así una fase acuosa que se incorpora a la etapa anterior de extracción y un extracto orgánico cargado de ácido fosfórico y exento de ácido clorhídrico y otras impurezas.

Reextracción con agua en contracorriente del ácido fosfórico procedente del extracto orgánico lavado en la etapa anterior, obteniéndose así un extracto de ácido fosfórico apto para su posterior concentración, y una fase orgánica descargada de fosfórico que se recicla a la etapa de extracción.

Reacción del refinado conteniendo cloruro cálcico con ácido sulfúrico en la proporción necesaria para precipitar el calcio como sulfato cálcico dihidrato y recuperar el cloruro en forma de ácido clorhídrico, así como el reactivo orgánico y el P_2O_5 desueltos en esta corriente.

Filtración de la pulpa procedente de la etapa anterior y lavado en contracorriente del yeso producido, que se purga del sistema, recuperándose la práctica totalidad del ácido clorhídrico necesaria para atacar la roca fosfórica.

2. Procedimiento de obtención de ácido fosfórico a partir de roca fosfórica y ácido sulfúrico utilizando como agente de ataque intermedio el ácido clorhídrico, según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que la etapa de reacción se realiza mediante lixiviación estática o dinámica, bien en continuo o en operaciones por cargas, a temperatura y presión moderadas, preferentemente a temperatura ambiente y presión atmosférica.

3. Procedimiento de obtención de ácido fosfórico a partir de roca fosfórica y ácido sulfúrico utilizando como agente de ataque intermedio el ácido clorhídrico, según las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque la roca fosfórica utilizada puede ser de cualquier procedencia y composición, no siendo necesaria una granulometría fina para llevar a cabo el ataque en un tiempo razonable; por lo que generalmente no se requerirá una molienda convencional, siendo suficiente una

trituration primaria a tamaño de partícula entre 5 y 100 mm.

4. Procedimiento de obtención de ácido fosfórico a partir de roca fosfórica y ácido sulfúrico utilizando como agente de ataque intermedio el ácido clorhídrico, según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la lejía ácida de ataque, tiene una concentración en HCl comprendida entre el 5% y el 25% en peso, y preferentemente, entre el 10% y el 20%, e irá acompañada de una ligera cantidad de cloruro cálcico, cuya concentración estará comprendida entre el 0.1% y el 10%, y preferentemente del 1 al 3%.

5. Procedimiento de obtención de ácido fosfórico a partir de roca fosfórica y ácido sulfúrico utilizando como agente de ataque intermedio el ácido clorhídrico, según la reivindicación 1 a 4, **caracterizado** porque el reactivo orgánico selectivo del ácido fosfórico utilizado en el proceso de extracción con disolventes contiene, al menos, un compuestito seleccionado del grupo consistente en alcoholes alifáticos de 5 a 10 átomos de carbono, cetonas de 5 a 10 átomos de carbono, ésteres fosfóricos, fosfónicos o fosfínicos u óxidos de fosfina, amidas, aminas o mezclas de los mismos, con o sin diluyentes orgánicos, que no extraigan sustancialmente ácido clorhídrico, y preferentemente, fosfato de tributilo.

6. Procedimiento de obtención de ácido fosfórico a partir de roca fosfórica y ácido sulfúrico utilizando como agente de ataque intermedio el ácido clorhídrico, según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque en las etapas de extracción y de lavado se trabaja a temperatura baja, preferiblemente a temperatura ambiente, para favorecer la solvatación del ácido fosfórico en la fase orgánica, mientras que en la etapa de reextracción se opera a temperaturas comprendidas entre 20 y 100°C, preferentemente entre 60 y 80°, para favorecer la desolvatación del ácido y obtener una concentración mayor de ácido fosfórico en el extracto acuoso final.

7. Procedimiento de obtención de ácido fosfórico a partir de roca fosfórica y ácido sulfúrico utilizando como agente de ataque intermedio el ácido clorhídrico, según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el refinado acuoso procedente de la etapa de extracción, conteniendo básicamente cloruro cálcico, se hace reaccionar con una cantidad de ácido sulfúrico ligeramente inferior a la estequiométrica del contenido en cloruro cálcico, preferentemente entre el 90 y el 95% del estequiométrico, en una serie de tanques agitados, con objeto de precipitar el calcio lixiviado en forma de sulfato cálcico y restituir la acidez clorhídrica para lixiviación, eliminar efluentes líquidos, y recuperar el reactivo orgánico y el P_2O_5 disueltos.

8. Procedimiento de obtención de ácido fosfórico a partir de roca fosfórica y ácido sulfúrico, según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el agente de ataque intermedio es una mezcla de ácido clorhídrico y ácido fosfórico, y por realizarse la precipitación del sulfato cálcico en una o en dos etapas dependiendo de la relación HCl/ P_2O_5 (contenido en roca fosfórica) empleada en ataque.

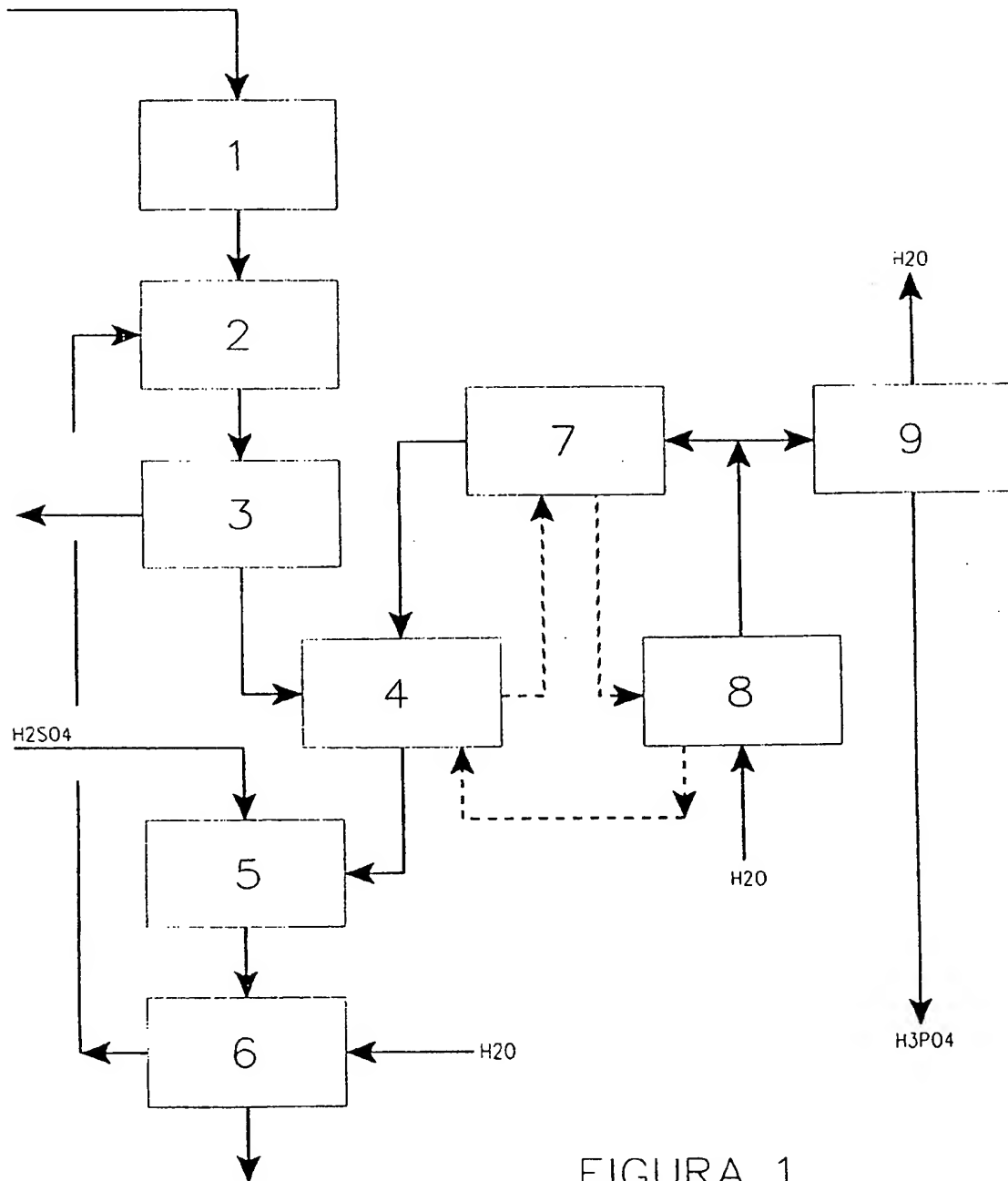
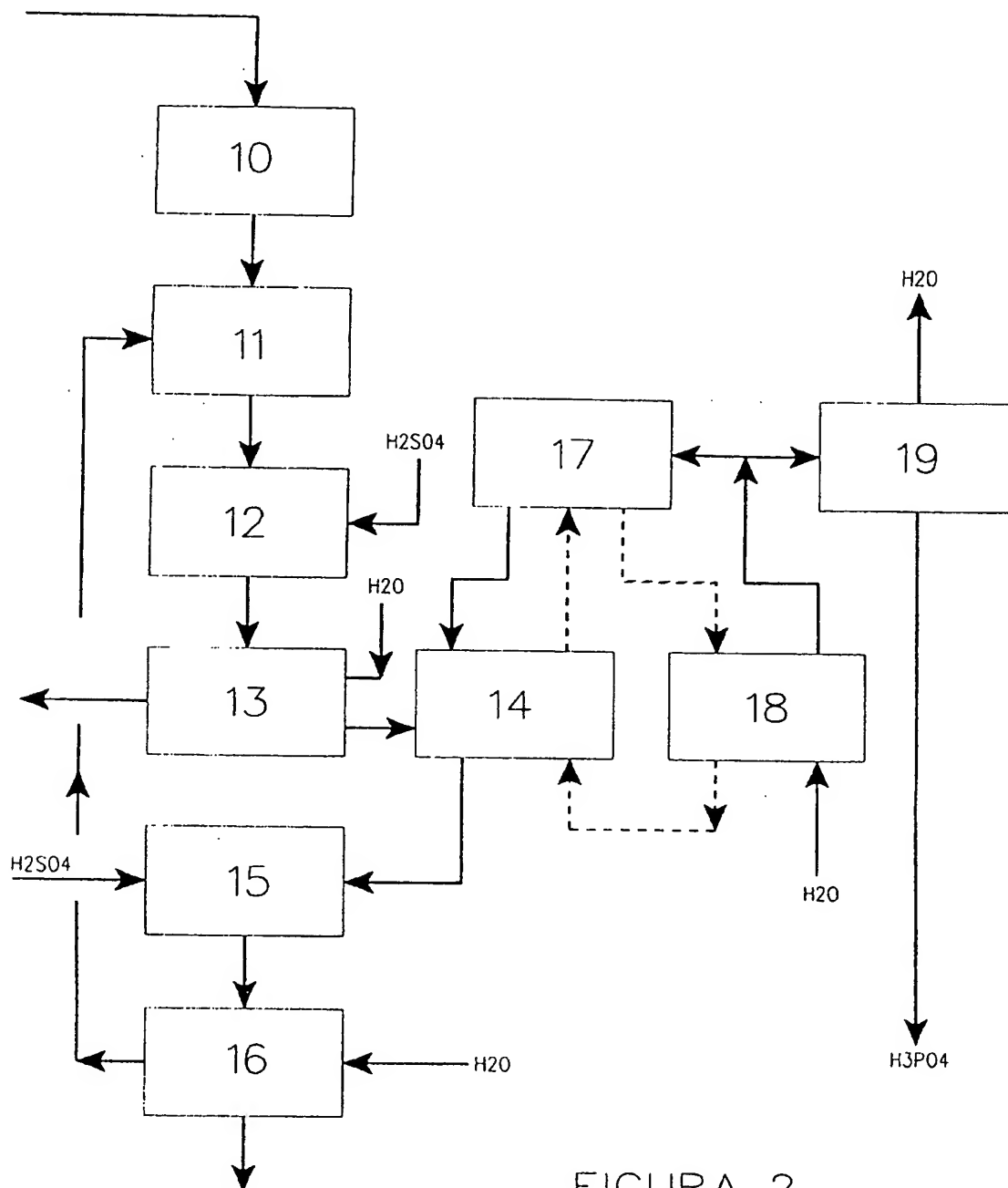


FIGURA 1

FIGURA 2